

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/26885 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 59/00**

[DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Str. 2a, 65451 Kelsterbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/10711**

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2001 (17.09.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 47 488.8 26. September 2000 (26.09.2000) DE
101 26 787.8 1. Juni 2001 (01.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **TICONA GMBH** [DE/DE]; An der B 43, 65451 Kel-
sterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DISCH, Stefan**
[DE/DE]; Friedrich-Stolze Str. 7, 61462 Königsstein
(DE). **REUSCHEL, Gerhard** [DE/DE]; Platanenweg 20,
65835 Liederbach (DE). **HOFMANN, Ernst** [DE/DE];
Schuberstrasse 24, 63808 Haibach (DE). **KURZ, Klaus**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ,
DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT,
UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **COLOURED POLYOXYMETHYLENE MOULDING COMPOUNDS AND MOULDED PARTS PRODUCED THEREFROM**

(54) Bezeichnung: **INGEFÄRBTE POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSEN UND DARAUS HERGESTELLTE FORMTEILE**

(57) Abstract: The invention relates to a polyoxymethylene moulding compound containing (A) 0.1 - 5.0 wt. - % of a colorant, (B) 0.01 - 0.5 wt. - % of a stabiliser that contains nitrogen, (C) 0.05 - 1 wt. - % of an ester from a polyvalent alcohol and from at least one fatty acid and (D) 0.001 - 0.5 wt. - % of a metallic salt of a fatty acid, (I) a polyoxymethylene polymer and optionally up to 40 wt. - % of additional conventional additives and variants of said composition obtained from advantageous embodiments. The choice of colorants for these polyoxymethylene moulding compounds is no longer restricted to conventional colorants that are specifically suitable for POM. The products manufactured therefrom are particularly stable during processing and are characterised by negligible formaldehyde emissions, surfaces devoid of defects and high colour resistance.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend (A) 0.1-5.0 Gew.-% Farbmittel, (B) 0.01-0.5 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Stabilisators, (C) 0.05-1 Gew.-% eines Esters aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure und (D) 0.001-0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure, (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe und Varianten dieser Zusammensetzung in vorteilhaften Ausführungen. Bei diesen Polyoxymethylen-Formmassen ist die Auswahl der Farbmittel nicht mehr auf herkömmliche besonders für POM geeignete Farbmittel beschränkt. Die damit hergestellten Produkte sind besonders stabil bei der Verarbeitung und zeichnen sich durch geringe Formaldehydemission, defektfreie Oberflächen und hohe Farbstabilität aus.

WO 02/26885 A1

Beschreibung

5 Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmassen und daraus hergestellte Formteile

Die vorliegende Erfindung betrifft eingefärbte Polyoxymethylen Formmassen, die zur Herstellung von farbigen Formteilen oder farbigen Extrudaten geeignet sind. Die damit hergestellten Produkte sind besonders stabil bei der Verarbeitung und zeichnen sich durch geringe Formaldehydemission, defektfreie Oberflächen und

10 hohe Farbstabilität aus. Diese Anmeldung bezieht sich auf die deutschen Patentanmeldungen DE 10126787.8 und DE 10047488.8, auf die hiermit ausdrücklich verwiesen wird. Diese sind hiermit Bestandteil der Offenbarung dieser Patentanmeldung.

Seit ihrer Markteinführung vor etwa 40 Jahren haben sich Polyoxymethylene als

15 äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau, in der Elektroindustrie und in der Medizintechnik findet POM breite Anwendung. Beispiele hierfür sind in den anwendungstechnischen Broschüren der POM-Hersteller zu finden. Dabei wird von POM-Formmassen ein bestimmtes Niveau an mechanischen Eigenschaften wie

20 Steifigkeit, Härte und Zähigkeit gefordert, das den Einsatz dieser Materialien für technische Bauteile wie Zahnräder, Hebel und viele andere erst möglich macht. Die in den Broschüren der Hersteller von POM-Copolymeren veröffentlichten Werte für die Streckspannung liegen zwischen 60 und 70 N/mm². Für den Zug-E-Modul von unmodifizierten Copolymeren findet man dort Werte zwischen 2400 und 3100

25 N/mm². Für die Bruchdehnung findet man Werte zwischen 10 und 30 %.

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften von POM-Formmassen besteht das Bedürfnis, Polyoxymethylene auch für Sichtteile einzusetzen und für diese Materialien weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Hierzu ist es oft erforderlich, das Material optisch, d.h. farblich anzupassen. Zu diesem Zweck werden den POM-

30 Formmassen Farbmittel in Form von Pigmenten oder polymerlöslichen Farbstoffen beigemischt.

Es ist allgemein bekannt (Damm, W. und Herrmann, E., in Gächter, Müller, Plastic Additives, 3. Ausgabe 1989, S. 730), daß gerade POM besonders schwierig einzufärben ist. Die Empfindlichkeit dieses Materials gegen Fremdstoffe, besonders wenn diese säurehaltig sind oder saure Gruppen aufweisen, was bei Farbmitteln oft der Fall ist, führt dazu, daß bei der Verarbeitung Materialabbau mit nachfolgender Formaldehydfreisetzung auftreten kann, was die Einsetzbarkeit des Materials zur Herstellung von Formteilen stark beeinträchtigt. Die Automobilindustrie als einer der wichtigsten Märkte für Produkte aus POM hat spezielle Analysenmethoden für die Bestimmung der Formaldehydemission aus POM-Formteilen entwickelt (VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. Juli 1994).

Damit es bei der Verarbeitung von eingefärbten POM-Formmassen zu keiner Beeinträchtigung der Produkt- und Materialeigenschaften kommt, muß der Materialabbau in eingefärbten POM-Formmassen unterdrückt werden. Zu diesem Zweck werden Stabilisatoren zugesetzt. Aber auch der Zusatz an Stabilisatoren konnte bislang dem Mangel der hohen Emission nicht abhelfen. Zudem führen bekannte Stabilisatoren und Stabilisatorsysteme, die eine Verminderung der Formaldehydemission bewirken, zu einer Beeinträchtigung anderer geforderter Materialeigenschaften, vor allem der Farbstabilität und der Oberflächenbeschaffenheit, aber auch des mechanischen Eigenschaftsprofils und der Formbelagsbildung.

Die Anforderungen an eingefärbte Polyoxymethylen Formmassen in Bezug auf die Verarbeitbarkeit haben in den letzten Jahren stetig zugenommen. Zum einen wird zur Herstellung von Formteilen aus Polyoxymethylen für den Einsatz im Automobil-, Elektro- und Medizintechnikbereich zunehmend die Heißkanaltechnologie bei Spritzgußwerkzeugen eingesetzt. Zum anderen werden sowohl die Spritzgußwerkzeuge als auch die Formteilgeometrien zunehmend komplexer. Diese Entwicklungen führen dazu, daß eingefärbte Polyacetal-Formmassen bei der Verarbeitung höheren Temperaturen ausgesetzt sind, was bei bisher kommerziell erhältlichen eingefärbten Polyacetal Formmassen zu hohen Formaldehydemissionen und zu Defekten auf der Oberfläche führt.

In JP 07331028 wird eine Zusammensetzung für ein eingefärbtes Polyoxymethylen Copolymer beschrieben. Neben einem sterisch gehinderten Phenol, einem Aminsubstituierten Triazin, einem Metallsalz, einem Ester aus einem mehrwertigen Alkohol mit 2-10 C-Atomen und einer Fettsäure mit 10-32 C-Atomen und einem Amid einer Fettsäure mit mehr als 10 C-Atomen werden Wasser, eine Aminverbindung und ein Alkohol zugesetzt.

In JP 07173368 wird eine Zusammensetzung für eine eingefärbte Polyoxymethylenformmasse beschrieben, die aus einem sterisch gehinderten Phenol, einer aminosubstituierten Aminoverbindung, Hydroxiden oder Alkoxiden von Alkali- oder Erdalkalimetallen oder ihrer Salze mit anorganischen Säuren, einem Metallsalz einer Fettsäure und einem Amid einer höheren Fettsäure besteht.

WO 9516734 beansprucht eine Polyacetal Zusammensetzung mit reduziertem Formaldehyd-Geruch. Bei dieser Zusammensetzung ist auf der Oberfläche des Polyacetal-Granulats ein Ester eines mehrwertigen Alkohols mit einer Fettsäure aufgebracht.

EP 562856 beschreibt eine Polyoxymethylen Zusammensetzung mit reduzierter Emission und verbesserten Formteil-Oberflächen. Die Formmasse ist aus 0.01 – 5 % eines sterisch gehinderten Phenols, 0.01 – 10 % Melamin-Formaldehyd-Kondensat und 0.05 – 4 % eines Fettsäureesters eines mehrwertigen Alkohols zusammengesetzt.

Alle im zitierten Stand der Technik beschriebenen Zusammensetzungen führen nicht zu hinreichend geringer Formaldehydemission.

Obwohl die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente wie oben angegeben bereits bekannt ist, wurde bislang dem bestehenden Mangel der chemischen Instabilität und nachfolgenden Formaldehydabspaltung bei der Verarbeitung und aus Formteilen nur unzureichend abgeholfen. Bisher bekannte Stabilisatorsysteme, die zu einer Verminderung der Formaldehydemission führen,

bewirken die Ausbildung von Defekten auf Formteiloberflächen oder eine Verminderung der Farbstabilität.

Es bestand daher die Aufgabe, neue eingefärbte POM-Formmassen zu entwickeln, in denen die bislang beobachtete Formaldehydmission wesentlich vermindert ist.

- 5 Die Formteile, die aus diesen Formmassen hergestellt werden, sollten defektfreie Oberflächen und eine hohe Farbstabilität aufweisen, wobei die weiteren bekannten vorteilhaften Eigenschaften von POM nicht beeinträchtigt sind.

Diese Aufgabe wird durch eine Polyoxymethylen Formmasse gelöst, die folgende Komponenten enthält:

- 10 (A) 0.1 – 5.0 Gew.-% Farbmittel,
(B) 0.01 – 0.5 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Stabilisators,
(C) 0.05 – 1 Gew.-% eines Esters aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure, und
(D) 0.001 – 0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure,
15 ohne daß die Formmasse jedoch Hydroxide oder Alkoxide von Alkali oder Erdalkalimetallen oder ihre Salze mit anorganischen Säuren enthält.

In einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung enthält die Formmasse zusätzlich die Komponenten (E) bis (H):

- (E) bis zu 1 Gew.-% eines Metallsalzes einer kurzkettigen Carbonsäure,
20 (F) bis zu 1.0 Gew.-% einer sterisch gehinderten Phenolverbindung,
(G) bis zu 1.0 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate,
(H) bis zu 0.5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung
25 (HALS),

- (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe .

Überraschenderweise zeigt sich , daß durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Polyoxymethylen Formmasse die Auswahl der Farbmittel
5 nicht mehr auf herkömmliche besonders für POM geeignete Farbmittel beschränkt ist. Es wurde zudem überraschenderweise gefunden, daß eingefärbte Polyoxymethylen Formmassen mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eine außerordentlich geringe Formaldehydemission und hohe Verarbeitungsstabilität besitzen und daß Formteile, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen
10 hergestellt werden, eine sehr geringe Formaldehydemission, defektfreie Oberflächen und eine hohe Farbstabilität aufweisen. Die Angaben in Gew.-% sind bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Als Farbmittel (A) können 0.1 – 5.0 Gew.-%, bevorzugt 0.5 – 2.0 %, beliebiger anorganischer Pigmente wie Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder
15 organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone oder Ruß entweder einzeln oder als Gemisch oder zusammen mit polymerlöslichen Farbstoffen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Formmasse enthält 0.01 – 0.5 %, bevorzugt 0.03 – 0.3 %, eines stickstoffhaltigen Stabilisators (B). Als stickstoffhaltige Stabilisatoren geeignet
20 sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete
25 Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Vorteilhaft sind weiter Polyamide und Dicyandiamid, Harnstoff und seine Derivate sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel
30 Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin,

dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-Formaldehydkondensate und Methylolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate und Allantoin. Die stickstoffhaltigen Stabilisatoren können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Als Komponente (C) werden 0.05 – 1 Gew.-%, bevorzugt 0.1 – 0.5 Gew.-% eines Esters aus einem mehrwertigen Alkohol und einer mindestens einer Fettsäure (C), Ester aus höheren Fettsäuren mit 10 – 32 C-Atomen, bevorzugt 24 – 32 C-Atomen, und mehrwertigen Alkoholen aus 2 – 8 C-Atomen, bevorzugt 2 - 5 C-Atomen eingesetzt. Die Säuren müssen nicht vollständig verestert sein, sondern können auch nur teilweise verestert bzw. die Ester teilweise verseift sein. Besonders bevorzugte Alkohole sind Ethylenglykol, Glycerin, Butylenglykol und Pentaerythritol, unter den Fettsäuren werden Montansäuren besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Ester sind Diester aus Glykol oder Glycerin und Montansäuren (Licowachs E und Licolub WE4, Hersteller Clariant AG).

Als Komponente (D) sind 0.001 – 0.5 Gew.-%, bevorzugt 0.01 – 0.2 %, besonders bevorzugt 0.01 – 0.1 % eines Metallsalzes einer Fettsäure (D) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten. Es können Alkali- und Eralkalimetallsalze oder Salze anderer zweiwertiger Metallionen, z.B. Zn^{2+} , von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 32 C-Atomen, beispielsweise Stearate, Laurate, Oleate, Behenate, Montanate, Palmitate eingesetzt werden. Die Fettsäuren können sowohl ungesättigt als auch gesättigt sein und können auch mit Hydroxy- oder Aminogruppen substituiert sein. Bevorzugt sind Erdalkali- und Zinksalze der Stearinsäure und der Montansäuren.

Die weiteren Bestandteile, Komponenten (E) bis (H), der erfindungsgemäßen Formmasse sind optional und müssen nicht unbedingt enthalten sein, um das geforderten Eigenschaftsprofil zu erreichen. Jede dieser Komponenten verbessert jedoch mindestens eine der Eigenschaften geringe Emission, defektfreie Oberfläche

und Farbstabilität.

Als Komponente (E) können 0,0 – 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01-0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 – 0,2 Gew.-% eines Metallsalzes einer kurzkettigen Carbonsäure (E) enthalten sein. Alle ein- und zweiwertigen Metallionen sind
5 möglich, Alkali- und Erdalkalimetalle sind jedoch bevorzugt. Die kurzkettigen Carbonsäuren besitzen 3 – 8 C-Atome. Bevorzugt sind Propionate, Citrate und Pyruvate. Besonders bevorzugt ist Calciumcitrat.

Die Formmasse kann 0,0 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,0 – 0,4 %, besonders bevorzugt 0,0 – 0,1 %, einer sterisch gehinderten Phenolverbindung (F) enthalten.
10 Beispiele solcher handelsüblicher Verbindungen sind Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-
15 (3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

Weiterhin kann die Formmasse 0,0 – 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01-0,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02-0,8 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der
20 Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate (G) enthalten. Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als Tinuvin 234 (Firma Ciba Geigy) im Handel erhältlich ist.

Als Komponente (H) können 0,0 – 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,01-0,4 Gew.-%, ganz
25 besonders bevorzugt 0,4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) (H) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten sein. Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Geigy) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-
30 tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Geigy).

Die als Basismaterial für die eingefärbten Formmassen verwendeten Polyoxymethylen Polymere (I) können Polyoxymethylenhomo- oder copolymere sein. Derartige Polymere sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, wie zum Beispiel in: Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser-Verlag, 27. Ausgabe, Seiten 462 bis 465, worauf Bezug genommen wird. Die Homopolymere werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, wobei die Polymerisation kationisch oder anionisch initiiert werden kann. Bevorzugt sind jedoch Polyoxymethylen-copolymere, die neben Oxymethyleneinheiten noch Oxyalkyleneinheiten enthalten, wobei die Alkylengruppen 2 – 8 Kohlenstoffeinheiten, linear oder verzweigt, enthalten können. Besonders bevorzugt sind Polyoxymethylenpolymere, die im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten in der Polymerkette aufweisen. Der Anteil der Oxyethyleneinheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette beträgt 0.1 bis 15 mol %, vorzugsweise 0.2 bis 10 mol %. Der Schmelzindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 190 °C und 2.16 kg Auflagegewicht, beträgt 0,5 - 75 g/10 min, bevorzugt 2-60 g/10 min und besonders bevorzugt von 5-35 g/10 min. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts beträgt mindestens 5000 g/mol und höchstens 100000 g/mol, bestimmt durch GPC in Dimethylacetamid bei 150 bis 160 °C. An Stelle eines einzelnen POM-Copolymerisats ist auch eine Mischung von verschiedenen, unterschiedlich zusammengesetzten Polyoxymethylen-Copolymeren verwendbar. Die Herstellung der POM-Copolymere kann mit allgemein bekannten Herstellungsverfahren erfolgen. Ein mögliches Verfahren ist beispielsweise die Copolymerisation von Trioxan mit Dioxolan in Gegenwart allgemein üblicher Mengen von BF₃ und Methylal. Die erfindungsgemäße Polyoxymethylen-Formmasse enthält in der Regel mindestens 30 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft mindestens 50 Gew.-% Polyoxymethylen-Polymer. Die erfindungsgemäße Polyoxymethylen-Formmasse enthält bis zu 99.839 Gew.-% Polyoxymethylen-Polymer, Komponente (I), vorteilhaft bis zu 99.369 Gew.-%, 99.84 Gew.-% oder 99.836 Gew.-%, besonders vorteilhaft sind 99.69 Gew.-%. Weitere bevorzugte Ausführungen der Erfindung lassen sich den Beispielen entnehmen.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann weitere übliche Zusatzstoffe einzeln oder

- als Gemisch bis zu 40 Gew.-% enthalten, z.B. Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen Terpolymere oder Talk, Füllstoffe wie Glaskugeln, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit, anorganische oder organische Fasern wie Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern, Glasfasern einer Länge von > 3mm, insbesondere einer Länge von 5 bis 50 mm und thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive oder Elastomere wie Polyethylen, Polyurethan, Polymethylmethacrylat, Polybutadien, Polystyrol oder auch Propfcopolymerisate, deren Kern durch Polymerisation von Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen und deren Hülle durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril oder (Meth)acrylaten hergestellt wurde.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist eine spezielle Zusammensetzung einer Polyoxymethylen Formmasse, die aufgrund einer überraschend gefunden Wechselwirkung zweier Komponenten eine besonders geringe Formaldehydemission aufweist. Diese Formmasse enthält:

- 15 Komponenten (A) und (B) wie oben beschrieben,
- (C1) x Gew.-% eines Esters aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure,
- (C2) y Gew.-% eines teilverseiften Esters eines mehrwertigen Alkohols und mindestens einer Fettsäure,
- 20 wobei x größer als 0.01 Gew.-%, y kleiner als 0.99 Gew.-% und die Summe aus x und y kleiner als 1.0 Gew.-% ist,
- (D) 0.0 – 0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure,
- und gegebenenfalls zusätzlich die Komponenten (E) bis (I), die wie oben beschrieben beschaffen sind.
- 25 Überraschend hat sich gezeigt, daß durch die Verwendung einer Mischung der Komponenten (C1) und (C2) besonders geringe Emissionen erreichbar sind, was auf einer für die Formaldehydemission günstigen Wechselwirkung der beiden Komponenten beruht. Durch diese Wechselwirkung ist die Anwesenheit der

Komponente (D) nicht unbedingt erforderlich und kann eingesetzt werden, um auch strengen Anforderungen an die Formaldehydemission von Formteilen aus eingefärbtem Polyoxymethylen zu erfüllen, da die zusätzliche Verwendung von (D) zu einer weiteren Verringerung der Formaldehydemission führt.

- 5 X beträgt 0.01 – 1 Gew.-%, bevorzugt 0.1 – 0.5 Gew.-% der Komponente (C1), die ein Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure ist. Verwendet werden können Ester aus höheren Fettsäuren mit 10 – 32 C-Atomen, bevorzugt 24 – 32 C-Atomen, und mehrwertigen Alkoholen aus 2 – 8 C-Atomen, bevorzugt 2 - 5 C-Atomen. Die mehrwertigen Alkohole müssen nicht vollständig
10 verestert sein, sondern können auch teilweise verestert sein. Bevorzugte Alkohole sind Ethylenglykol, Glycerin, Butylenglykol und Pentaerythritol, unter den Fettsäuren sind Montansäuren bevorzugt. Besonders bevorzugte Ester sind Diester aus Glykol oder Glycerin und Montansäuren (Licowachs E und Licolub WE4, Hersteller Clariant AG).
- 15 y beträgt 0.01 – 1 Gew.-%, bevorzugt 0.1 – 0.5 Gew.-%, der Komponente (C2), wobei teilverseifte Ester aus mehrwertigen Alkoholen und mindestens einer Fettsäure verwendet werden können. Es handelt sich dabei um teilverseifte Ester aus höheren Fettsäuren mit 10 – 32 C-Atomen, bevorzugt 24 – 32 C-Atomen, und mehrwertigen Alkoholen aus 2 – 8 C-Atomen, bevorzugt 2 - 5 C-Atomen. Die
20 teilverseiften Ester können durch Reaktion eines vollständigen Esters mit einem Metallhydroxyd hergestellt werden. Es können auch Gemische von teilverseiften Estern eines teilweise veresterten mehrwertigen Alkohols mit einem Metallsalzes der entsprechenden Fettsäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Alkohole sind Ethylenglykol, Glycerin, Butylenglykol und Pentaerythritol, unter den Fettsäuren sind
25 Montansäuren bevorzugt. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt ist ein teilverseifter Ester aus Butylenglykol und Montansäuren, wobei überschüssige Montansäureeinheiten mit Calciumhydroxyd verseift sind (Licowachs OP, Hersteller Clariant AG).
- 30 Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen können mit den üblichen

und bekannten Mischverfahren wie Granulierung, Extrusion, Kneten etc. hergestellt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt, indem Polyoxymethylen Polymer mit Farbmitteln und Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert wird. Bevorzugte Ausführungen der Erfindung,
5 soweit nicht bereits in der Beschreibung enthalten, lassen sich den Beispielen entnehmen.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen verfügen über eine wesentlich verminderte Emission. Die Verminderung der Formaldehydfreisetzung kann schon bei der Herstellung der Formmasse, z.B. beim Granulieren, und auch bei
10 der Verarbeitung beobachtet werden. Somit leistet die erfindungsgemäße Polyoxymethylen Zusammensetzung einen Beitrag zur Arbeitshygiene und – sicherheit. Vor allem ist jedoch die Formaldehydemission von Formteilen, die durch Spritzguß oder Extrusion hergestellt wurden, wesentlich reduziert. So beträgt die Formaldehydemission, gemessen an Platten der Wandstärke 1 mm nach 24 h
15 Lagerdauer nach VDA 275 im allgemeinen weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.

Die erfindungsgemäßen Formmassen und die daraus hergestellten Formteile besitzen eine hohe Farbstabilität. Unter Farbstabilität oder Farbechtheit wird verstanden, daß nach der Verarbeitung der Formmasse oder während des
20 Gebrauchs der daraus hergestellten Formteile nur ein geringer Farbabstand ΔE , bestimmt nach DIN 6174, auftritt. Von Anwendern von eingefärbten Polyoxymethylenformteilen werden hohe Anforderungen an die Farbstabilität gestellt. Die Automobilindustrie prüft z.B. Kunststoff-Formteile für den Einsatz im KFZ in Bewitterungstests, die unter Bedingungen durchgeführt werden, wie sie in
25 Florida oder Arizona vorherrschen, d.h. sowohl unter Einwirkung von hohen Temperaturen als auch von Sonnenlicht muß die Farbstabilität gewährleistet sein. Solche Bedingungen werden im allgemeinen im Labor simuliert, für Anwendungen im Automobilinnenraum wird z.B. nach der Zentralnorm PV 1303 (Heißlichtechtheitstest)(3. Änderung der PV 1303 vom Dezember 1993) bei einer
30 Schwarzstandstemperatur von 100 °C, einer Probenraumtemperatur von 65 °C, einer relativen Luftfeuchte von 20 % und einer Xenonlicht-Bestrahlungsstärke von

60 W/m² bei 300 bis 400 nm (weitere Angaben in DIN 75202) geprüft. Die Farbänderung des Formteils wird mit der Graumaßstabsstufe nach DIN 54001 angegeben. Formteile aus den erfindungsgemäßen Formmassen erfüllen die hohen Anforderungen des Heißlichtechtheitstests nach PV 1303, wenn die Formmassen die UV-Stabilisatoren (G) und (H) enthalten. Aber auch Formmassen, die die Komponenten (G) und (H) nicht enthalten, zeigen eine überraschend hohe Farbstabilität unter Einwirkung von Licht oder hohen Temperaturen. Diese Formmassen sind zur Herstellung von Formteilen für den Einsatz im Spielzeug-, Elektronik oder Medizintechnikbereich besonders geeignet.

10 Unter defektfreier Oberfläche wird verstanden, daß komplexe Oberflächen durch Spritzguß ohne Spratzer, Entfärbungen, stellenweise Farbabweichungen oder Flecken erzeugt werden können. Bei der Herstellung von komplexen Oberflächen, z.B. bei Lautsprechergrittern, durch Spritzguß setzt sich bei Verarbeitern die Heißkanaltechnologie immer mehr durch. Die Polymerschmelze wird im allgemeinen durch mehrere Heißkanaldüsen in die Werkzeugkammer eingespritzt. In den Heißkanälen und den Düsen treten im allgemeinen hohe Temperaturen auf, die bei Polyoxymethylen Kunststoffen zu Materialabbau führen können. Durch diese hohe thermische Beanspruchung des Materials war es mit herkömmlichen Zusammensetzungen von Polyoxymethylen Formmassen oft nicht möglich, 15 defektfreie Oberflächen zu erzeugen. Beim Kunststoffverarbeiter zeigt sich die ungenügende thermische Stabilität durch hohe Ausschußraten bei der Produktion, welche die wirtschaftliche Verarbeitung von Polyoxymethylen Formmassen beeinträchtigt. Mit den erfindungsgemäßen Formmassen lassen sich defektfreie Oberflächen bei komplexen Formteilen realisieren.

25 Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen entsprechen den üblichen Anforderungen an POM-Handelsprodukte, so daß die für POM üblichen Anwendungsfelder und Verarbeitungstechniken ohne Einschränkung genutzt werden können.

Besondere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Formmassen sind 30 Innenausstattungen und Verkleidungen von Verkehrsmitteln wie Automobile,

Flugzeuge etc, Haushaltswaren, Spielzeugartikel, Babyartikel sowie elektronische und elektrotechnische Bauteile und Geräte. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Apparaturen und Instrumenten, oder Teilen davon, für medizinische Anwendungen. Die

- 5 erfindungsgemäß hergestellten Formmassen weisen im Vergleich zu den derezit handelsüblichen Produkten die geringste Formaldehydemission auf, besitzen defektfreie Oberflächen und eine hohe Farbstabilität, wenn die Formteile Licht oder Hitze über lange Zeit ausgesetzt sind. Die besonderen Vorteile der vorliegenden Erfindung sollen durch die folgenden Beispiele illustriert werden, ohne jedoch auf
10 diese beschränkt zu sein.

Auf sämtliche in dieser Patentanmeldung erwähnten Referenzen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Diese Referenzen sind damit Bestandteil der Offenbarung dieser Patentanmeldung.

Beispiele

- 15 In den anschließenden Beispielen wurden die Materialeigenschaften nach folgenden Methoden bestimmt:

Schmelzindex (MFI) nach ISO 1133 bei 190 °C und 2.16 kg Auflagegewicht;

Zug-E-Modul nach ISO 527

Streckspannung nach ISO 527

- 20 Bruchdehnung nach ISO 527

Formaldehydemission: Aus den eingefärbten POM-Formmassen werden Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Nach einer Lagerdauer von 24 h wurde die Formaldehydemission aus den Platten nach VDA 275 ermittelt (VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. Juli 1994).

- 25 Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wird durch Spritzguß zu Plättchen mit den Dimensionen 80*50*1 mm geformt. Eine Spritzgießmaschine Kraus Maffei KM 120/340B wird mit folgenden Spritzgießparametern verwendet: Massetemperatur 195 °C, Fließfrontgeschwindigkeit 200 mm/s, Werkzeugwandtemperatur 85 °C, Nachdruck 900 bar, Nachdruckzeit 30 s, Kühlzeit 10 s, Staudruck 0 bis 10 bar. Die

Prüfkörper werden vor der Prüfung für 24 h im Norm-Klimaschrank bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte gelagert.

Prüfung: Zwei Prüfkörper werden in einer 1 l Glasflasche über 50 ml E-Wasser an einem Edelstahlhaken aufgehängt und für 3 h im Umlufttrockenschrank bei 60 °C

5 gelagert. Die Prüfkörper werden aus der Prüfflasche entfernt. 5 ml Probenlösung werden in ein Reagenzglas pipettiert, das Reagenzglas wird für 10 Minuten bei 95 °C getempert. Nun werden 3 ml Acetylaceton und 3 ml einer 20 %igen Ammoniumacetatlösung in das Reagenzglas hinzugegeben. Der Formaldehyd bildet mit den Reagentien den Diacetyldihydrolutidin-Komplex, dessen Absorption bei 412
10 nm photometrisch bestimmt wird. Aus der Absorption wird die Formaldehyd-Konzentration in der Probenlösung berechnet.

Farbstabilität (Heißlichtechtheit) nach PV 1303: Aus den eingefärbten POM-Formmassen werden Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Die Platten werden gemäß der Zentralnorm PV 1303 der Volkswagen AG (3. Änderung der PV 1303
15 vom Dezember 1993) der Xenonbogen-Gleichlaufbelichtung auf einem Xenontestgerät 1200 CPS der Firma Heraeus getestet. Der Graumaßstab wurde gemäß DIN 54001 bestimmt. Eine Farbabmusterungsleuchte Spectra Light der Firma Macbeth gemäß DIN 6173 T2 wurde verwendet. Die Endpunktbestimmung wurde gemäß DIN 75202 VDA-Merkblatt 3/91, durch Messen des
20 Gesamtfarbabstandes des Lichtechtheitsmaßstabes Stufe 6 vor und nach der Zyklusprüfung durchgeführt. Jede Probe wurde nach 5 und 10 aufeinanderfolgenden Zyklen hinsichtlich der Graumaßstabsstufe nach DIN 54001 ausgewertet. Die Gesamtlaufzeit des Tests für 10 Zyklen betrug 360 h.

Bei einem Test nach PV 1303 werden die zu untersuchenden Proben mit einem
25 weißen Polyester-Vlies hinterlegt. Die Belichtung wird bei einer Schwarzstandstemperatur von 100 °C, einer Probenraumtemperatur von 65 °C, einer relativen Luftfeuchte von 20 % und einer Xenonlicht-Bestrahlungsstärke von 60 W/m² bei 300 bis 400 nm durchgeführt. Für weitere Angaben sei auf die DIN 75202 verwiesen. Der Endpunkt einer Belichtungsperiode wird gemäß DIN 75202
30 bestimmt. Dazu wird zusammen mit den Prüfkörpern die Typfärbung 6 des Lichtechtheitsmaßstabes belichtet. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Typfärbung 6 einen Kontrast zwischen belichteter und unbelichteter Fläche entsprechend Stufe 3

des Graumaßstabes erreicht hat. Der Kontrast wird farbmétrisch mit einem Spektralphotometer bestimmt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein CIELAB-Wert von 4.3 ermittelt wird. Die Farbänderung des belichteten Formteils wird mit der Graumaßstabsstufe nach DIN 54001 angegeben.

5

Oberflächenbeschaffenheit von Formteilen: Die Oberflächenqualität wurde an Lautsprechergitterblenden, hergestellt auf einem Heißkanalwerkzeug mit 4 Heißkanälen, durchgeführt. Es wurden Gitter bei Heißkanaltemperaturen von 205 °C bis 265 °C in Schritten von 10 °C hergestellt. Die Heißkanaldüsentemperatur betrug 10 180 °C, die Einspritzgeschwindigkeit 45 mm/s, der Einspritzdruck 88 bar, die Einspritzzeit 1.28 s, die Schneckendrehzahl 70 U/min, die Zylindertemperatur 195 °C und die Werkzeugtemperatur 80 °C. Die Oberfläche der bei diesen Bedingungen erhaltenen Gitterblenden wurde optisch beurteilt, indem die Anzahl der Defekte („Spratzer“, Entfärbungen) gezählt wurde. Die Anzahl der Oberflächendefekte bei 15 einer Heißkanaltemperatur wurde über 10 Lautsprechergitter gemittelt.

Die Ergebnisse der Materialprüfung an den Granulaten aus den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.

20 Beispiel 1: Herstellung des Basispolymeren (Poyloxymethylen Copolymer)

In einem Batch-Reaktor wurden bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von ca. 1 bar 94.4 Gew.-% Trioxan, 5.6 Gew.-% Dioxolan und 800 ppm Methylal vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 30 ppm BF_3 hinzugegeben. Die 25 Mengenangaben sind auf die gesamte Monomermischung bezogen. Nach einer Induktionszeit von 30 Sekunden begann die Polymerisationsreaktion. Das gebildete Rohpolymer wurde in einer Wasser/Triethylamin-Mischung suspendiert und danach bei 170 °C in einer Wasser/Methanol (10/90) Mischung hydrolysiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Polymer als feines Pulver aus. Das Polymer wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt besitzt einen 30 Schmelzindex (MFI) von 27 g/10 min).

Beispiel 2:

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

- 510 g Granufin Samt 64, 90 g Kronos 2220, 35.33 g PV Ectrosa E 01, 18.67 g Heliogen Blau K 7090, 30 g Irganox 245, 70 g Melamin, 200 g Licowachs E, 100 g Calciumcitrat, 400 g Tinuvin 234, 200 g Tinuvin 770, 30 g Magnesiumstearat, ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischneckenextruder granuliert.

Beispiel 3:

- 10 Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:
- 110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 30 g Licowachs E, 15 g Calciumcitrat, 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, 4.5 g Magnesiumstearat, ad 15 kg
- 15 Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischneckenextruder granuliert.

Beispiel 4

- Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:
- 20 110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 30 g Licowachs OP, 15 g Calciumcitrat, 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, 4.5 g Magnesiumstearat, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem
- 25 Zweischneckenextruder granuliert.

Beispiel 5

- Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:
- 30 110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 30 g Licowachs E, 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, 4.5 g Magnesiumstearat, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer

nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

Beispiel 6

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-

5 Mischer intensiv vermischt:

110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 15 g Licowachs E, 15 g Licowachs OP, 15 g Calciumcitrat, 4.5 g Magnesiumstearat, , 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird

10 auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

Beispiel 7

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-

Mischer intensiv vermischt:

15 110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 6 g Allantoin, 30 g Licowachs E, 15 g Calciumcitrat, 7.5 g Magnesiumstearat, , 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

20

Beispiel 8

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-

Mischer intensiv vermischt:

25 110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 30 g Licowachs E, 15 g Calciumcitrat, 7.5 g Natriumstearat, , 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

30 Beispiel 9

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-

Mischer intensiv vermischt:

110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 30 g Licolub WE 4, 15 g Calciumcitrat, 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, 4.5 g Magnesiumstearat, ad 15 kg

- 5 Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischneckenextruder granuliert.

Beispiel 10

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

- 10 105 g PV Echtgelb HG, 1.65 g Crano-Rot DPP-BP, 0.3 g Braun EKX 881, 0,135 g Schwarz EKV 80030, 45 g Irganox 245, 7.5 g Melamin, 30 g Licowachs E, 15 g Calciumcitrat, 7.5 g Magnesiumstearat, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischneckenextruder granuliert.

15 Beispiel 11

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

- 596 g Renolschwarz VE, 45 g Sicotangelb K 2112, 60 g Kronos 2220, 13 g Renolbraun EKX 881, 30 g Irganox 245, 70 g Melamin, 200 g Licowachs E, 100 g
20 Calciumcitrat, 400 g Tinuvin 234, 200 g Tinuvin 770, 30 g Magnesiumstearat, ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischneckenextruder granuliert.

Beispiel 12:

- 25 Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt: 190 g Acetylenruß, 330 g Kronos 2220, 240 g Sicotangelb K 2112, 20 g Renolbraun EKX 851, 300 g Irganox 245, 200 g Licowachs E, 70 g Melamin, 50 g Magnesiumstearat, 400 g Tinuvin 234, 400 g Tinuvin 770, 13
30 kg Paraloid EXL 2600 (Hersteller Rohm&Haas), ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymeren. Die Mischung wird auf einem Zweischneckenextruder granuliert.

Das in diesem Beispiel verwendete Polyoxymethylen-Basispolymer wird analog Beispiel 1 hergestellt. Abweichend von Beispiel 1 wurden jedoch 350 ppm Methylal zugegeben. Das Basispolymer hat einen Schmelzindex (MFI) von 9 g/10min.

5 Vergleichsbeispiel 1

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 4.5 g Melamin, 30 g Licowachs C, 15 g Calciumcitrat,
10 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

Vergleichsbeispiel 2

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-

15 Mischer intensiv vermischt:

110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 30 g Licowachs E, 15 g Calciumcitrat, 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

20

Vergleichsbeispiel 3

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot
25 EKEA 06, 4.5 g Irganox 245, 10.5 g Melamin, 15 g Calciumcitrat, 60 g Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, 4.5 g Magnesiumstearat, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert.

Vergleichsbeispiel 4

30 Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

225 g Kronos 2220, 30 g Licowachs C, 4.5 g Irganox 245, 15 g Calciumcitrat, 60 g

Tinuvin 234, 30 g Tinuvin 770, ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnckenextruder granuliert.

Vergleichsbeispiel 5:

- 5 Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 15 g Melamin, 30 g Licowachs E, 7.5 g Magnesiumstearat, 7.5 g Magnesiumoxid ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die

- 10 Mischung wird auf einem Zweischnckenextruder granuliert.

Vergleichsbeispiel 6:

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

- 15 110 g Kronos 2220, 40 g Renolschwarz VE, 4 g Titanorange 6994, 1.3 g Renolrot EKEA 06, 15 g Melamin, 30 g Licowachs E, 7.5 g Magnesiumstearat, 7.5 g Magnesiumhydroxid ad 15 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnckenextruder granuliert.

- 20 Vergleichsbeispiel 7:

Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt:

- 596 g Renolschwarz VE, 45 g Sicotangelb K 2112, 60 g Kronos 2220, 13 g Renolbraun EKX 881, 30 g Irganox 245, 30 g Melamin, 200 g Licowachs C, 100 g
25 Calciumcitrat, 400 g Tinuvin 234, 200 g Tinuvin 770, ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymer nach Beispiel 1. Die Mischung wird auf einem Zweischnckenextruder granuliert.

Vergleichsbeispiel 8

- 30 Folgende Komponenten werden zusammengegeben und in einem Henschel-Mischer intensiv vermischt: 190 g Acetylenruß, 330 g Kronos 2220, 240 g Sicotangelb K 2112, 20 g Renolbraun EKX 851, 600 g Irganox 245, 200 g Licowachs

C, 50 g Eurelon, 30 g Dicyandiamid, 400 g Tinuvin 234, 400 g Tinuvin 770, 13 kg Paraloid EXL 2600 (Hersteller Rohm&Haas), ad 100 kg Polyoxymethylen-Basispolymeren. Die Mischung wird auf einem Zweischnellenextruder granuliert. Das in diesem Vergleichsbeispiel verwendete Polyoxymethylen-Basispolymer wird
5 analog zu Beispiel 12 hergestellt; bei der Herstellung wurden 350 ppm Methylal zugegeben, das Basispolymer hat einen Schmelzindex (MFI) von 9 g/10min.

Aus den Granulaten der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der
10 Streckspannung und der Bruchdehnung sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission und der Farbstabilität geformt. Aus dem Granulat aus Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel 7 wurden im Spritzgußverfahren Lautsprechergitterblenden hergestellt. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen und der Prüfung der Farbstabilität aus den erfindungsgemäßen Beispielen sind in
15 Tabelle 1, an den Vergleichsbeispielen in Tabelle 2 angegeben. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Ausbildung von Oberflächendefekten an Lautsprechergitterblenden (Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel 7) angegeben.

Tabelle 1	Schmelzindex g/10 min	Zug-E-Modul N/mm ²	Streckspannung N/mm ²	Bruchdehnung %	VDA 275 mg/kg	PV 1303 Graumaß stabsstufe 5 Zyklen	PV 1303 Graumaß stabsstufe 10 Zyklen
Basispolymer nach Beispiel 1	27.0	-	-	-	-	-	-
Beispiel 2	25.8	2830	62.4	19.0	6.7	5	4.5
Beispiel 3	26.9	2864	62.6	18.5	11.8	5	4.5
Beispiel 4	27.1	2802	62.3	20.8	14.8	5	5
Beispiel 5	24.3	2845	62.4	23.5	19.7	5	4.5
Beispiel 6	26.7	2860	62.5	18.1	8.0	5	4.5
Beispiel 7	25.6	2822	62.3	22.8	8.4	5	4.5
Beispiel 8	26.2	2815	62.2	19.7	12.1	5	4.5
Beispiel 9	24.6	2863	62.8	23.0	11.6	5	5
Beispiel 10	27.3	2843	62.4	21.7	13.8	4	3.5
Beispiel 11	26.8	2822	62.3	20.5	12.9	5	4
Beispiel 12	5.4	2100	44.6	61	16	4.5	4

Tabelle 2	Schmelz- index g/10 min	Zug-E- Modul N/mm ²	Streckspannung N/mm ²	Bruchdehnung %	VDA 275 mg/kg	Graumaßstabs- stufe (PV 1303) 5 Zyklen	Graumaßstabs- stufe (PV 1303) 10 Zyklen
Vergleichsbeispiel 1	25.2	2850	63.0	25.7	126.0	5	4.5
Vergleichsbeispiel 2	26.1	2860	62.4	18.7	34.8	5	4.5
Vergleichsbeispiel 3	26.0	2812	62.2	24.3	76.5	5	4.5
Vergleichsbeispiel 4	24.6	2868	62.7	19.1	112.0	5	5
Vergleichsbeispiel 5	26.7	2835	62.3	21.5	37.3	3.5	2
Vergleichsbeispiel 6	27.0	2864	62.5	22.2	41.0	3	2
Vergleichsbeispiel 7	25.5	2833	62.4	20.8	80.5	5	4
Vergleichsbeispiel 8	5.2	2050	42.9	55	225	4	3

Tabelle 3	Anzahl der Oberflächendefekte auf Lautsprechergritterblende					
	Heißkanalte mperatur 205°C	Heißkanalte mperatur 215°C	Heißkanalte mperatur 225°C	Heißkanalte mperatur 235°C	Heißkanalte mperatur 245°C	Heißkanalte mperatur 265°C
Beispiel 11	0	0	0	0	0	2
Vergleichsbeispiel 7	1	1	2	4	4	6

Patentansprüche

- 1) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
5 Komponente (A) 0.1 bis 5.0 Gew.-% Farbmittel
Komponente (B) 0.01 bis 0.5 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Stabilisators
Komponente (C) 0.05 bis 1 Gew.-% eines Esters aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure
Komponente (D) 0.001 bis 0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure
10 Komponente (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe, ohne daß die Formmasse jedoch Hydroxide oder Alkoxide von Alkali oder Erdalkalimetallen oder ihre Salze mit anorganischen Säuren enthält.
- 2) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse enthaltend
15 Komponente (A) 0.5 bis 2.0 Gew.-% Farbmittel
Komponente (B) 0.03 bis 0.3 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Stabilisators
Komponente (C) 0.1 bis 0.5 Gew.-% eines Esters aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure
Komponente (D) 0.01 bis 0.2 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure
20 Komponente (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe, ohne daß die Formmasse jedoch Hydroxide oder Alkoxide von Alkali oder Erdalkalimetallen oder ihre Salze mit anorganischen Säuren enthält.
- 3) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0.01 bis 0.1 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure, Komponente (D), enthält.
25
- 4) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Formmasse neben den Komponenten (A), (B), (C) und (D) zusätzlich
30 Komponente (E) bis zu 1.0 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure
Komponente (F) bis zu 1.0 Gew.-% einer sterisch gehinderten Phenolverbindung
Komponente (G) bis zu 1.0 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der

Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate

Komponente (H) bis zu 0.5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) und

5 Komponente (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe enthält.

5) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Formmasse neben den Komponenten (A), (B), (C) und (D) zusätzlich

10 Komponente (E) 0.01-0.05 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure
Komponente (F) bis zu 0.4 Gew.-% einer sterisch gehinderten Phenolverbindung

Komponente (G) 0.01-0.9 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate

15 Komponente (H) 0.01-0.4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) und

Komponente (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe enthält.

20 6) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Formmasse neben den Komponenten (A), (B), (C) und (D) zusätzlich

Komponente (E) 0.05-0.2 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure

Komponente (F) bis zu 0.1 Gew.-% einer sterisch gehinderten

25 Phenolverbindung

Komponente (G) 0.02-0.8 Gew.-% mindestens eines Stabilisators aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatische Benzoatderivate

Komponente (H) 0.4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) und

30 Komponente (I) Polyoxymethylen-Polymer und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% weiterer üblicher Zusatzstoffe enthält.

- 7) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Farbmittel, Komponente (A), anorganische Pigmente wie Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau und/oder andere organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone und/oder andere, oder Ruß entweder einzeln oder als Gemisch oder zusammen mit polymerlöslichen Farbstoffen eingesetzt werden. Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei als stickstoffhaltiger Stabilisator, Komponente (B), verwendet werden: heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen, Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine, Melamin-Formaldehydkondensate, Polyamide, Dicyandiamid, Harnstoff und seine Derivate, Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen, Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, Hydantoin und seine Derivate, Allantoin und seine Derivate und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen.
- 8) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei als stickstoffhaltiger Stabilisator, Komponente (B), Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate oder Allantoin, einzeln oder als Mischung aus mehreren der vorgenannten Verbindungen, verwendet wird.
- 9) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure, Komponente (C), ein Ester aus einer höheren Fettsäure mit 10 bis 32 Kohlenstoffatomen und einem und einem mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.
- 10) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure, Komponente (C), ein Ester aus einer höheren

Fettsäure mit 24 bis 32 Kohlenstoffatomen und einem und einem mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

- 11) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure, Komponente (C), ein Montansäureester, und/oder ein Fettsäureester mit Ethylenglycol, Glycerin, Butylenglykol oder Pentaerythritol als Alkoholkomponente ist.
- 12) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure, Komponente (C), ein Diester aus Glykol oder Glycerin und Montansäure ist.
- 13) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Metallsalz einer Fettsäure, Komponente (D), ein Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz, oder Salz eines anderen zweiwertigen Metallions einer gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäure mit 10 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie Stearat, Laurat, Oleat, Behenat, Montanat, Palmitat ist.
- 14) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Metallsalz einer Fettsäure, Komponente (D), ein Beryllium- Magnesium- Calcium- Strontium- Barium- oder Zinksalz der Stearinsäure oder der Montansäure ist.
- 15) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Metallsalz einer kurzkettigen Carbonsäure, Komponente (E), ein Propionat, Citrat oder Pyruvat oder ein Salz einer anderen Carbonsäure mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und ein Salz mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder anderen ein oder zweiwertigen Metallionen ist.
- 16) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, wobei als Metallsalz einer kurzkettigen Carbonsäure, Komponente (E), Calciumcitrat verwendet wird.
- 17) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 wobei als sterisch gehinderte Phenolverbindung,

Komponente (F), . Pentaerithrityl-tetrakis -[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes) verwendet werden.

18) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, wobei als Stabilisator aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate, Komponente (G), 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol (Tinuvin 234) verwendet wird.

19) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, wobei als sterisch gehindertes Amin zur Lichtstabilisierung, Komponente (H), Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770) und/oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622) und/oder 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, einzeln oder als Mischung, verwendet werden.

20) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, enthaltend bis zu 40 Gew.-%. weiterer Zusatzstoffe ausgewählt aus einem oder mehreren der folgenden Stoffe:

Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-Terpolymere oder Talk, Füllstoffe wie Glaskugeln, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit, anorganische oder organische Fasern wie Glasfasern, Carbonfasern oder Aramidfasern, Glasfasern einer Länge von > 3mm, thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive oder Elastomere wie Polyethylen, Polyurethan, Polymethylmethacrylat, Polybutadien, Polystyrol oder auch Propfcopolymerisate, deren Kern durch Polymerisation von Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen und deren Hülle durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril oder (Meth)acrylaten

hergestellt wurde.

- 21) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß statt einer Komponenten (C) die Komponenten (C1) und (C2) verwendet werden, wobei Komponente (C1) ein mit x Gew.-% vorhandener Ester aus einem mehrwertigen Alkohol und mindestens einer Fettsäure und Komponente (C2) ein mit y Gew.-% vorhandener teilverseifter Ester eines mehrwertigen Alkohols und mindestens einer Fettsäure ist und x größer als 0.01 Gew.-%, y kleiner als 0.99 und y kleiner als 0.99 Gew.-% und die Summe aus x und y kleiner als 1.0 Gew.-% ist.
- 22) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach Anspruch 21 enthaltend bis 0,5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Fettsäure (Komponente (D)).
- 23) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach Anspruch 21 oder 22, wobei x 0.01 bis 1 Gew.-% und y 0.01 bis 0.99 Gew.-% beträgt.
- 24) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, wobei x 0.1 bis 0.5 Gew.-% und y 0.1 bis 0.5 Gew.-% beträgt.
- 25) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, wobei die in Komponente (C1) und/oder (C2) verwendete Fettsäure 10 bis 32 Kohlenstoffatome und/oder die verwendeten mehrwertigen Alkohole 2 bis 8 Kohlenstoffatome besitzt.
- 26) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 25, wobei die in Komponente (C1) und/oder (C2) verwendete Fettsäure Montansäure ist oder eine Fettsäure, die 24 bis 32 Kohlenstoffatome besitzt und/oder die verwendeten mehrwertigen Alkohole ausgewählt sind aus Ethylenglykol, Glycerin, Butylenglykol, Pentaerythritol oder 2 bis 5 Kohlenstoffatome besitzen und/oder als Metallionen in der Komponente (C2) Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen oder andere ein- oder zweiwertige Metallionen verwendet werden.
- 27) Eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 26, wobei die Komponente (C1) ein Diester aus Glykol oder Glycerin und Montansäure ist (Licowachs E, Licolub WE4, Hersteller Clariant

AG) und/oder die Komponente (C2) ein teilverseifter Ester aus Butylenglykol und Montansäuren ist, dessen überschüssige Montansäureeinheiten mit Calciumhydroxid verseift sind (Licowachs OP).

- 28) Verfahren zur Verringerung von Oberflächendefekten und/oder
5 Emissionsreduktion und/oder Farbstabilisierung von Polyacetalformmassen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 verwendet wird.
- 29) Verfahren zur Emissionsreduktion von Polyacetalformmassen nach Anspruch 29, wobei die Emission von Formaldehyd reduziert wird.
- 10 30) Verwendung einer Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 zur Herstellung von Formkörpern und Folien.
- 31) Formkörper mit verringerter Emission und/oder defektfreier Oberfläche und/oder hoher Farbstabilität enthaltend eine Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/10711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L59/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-075095 XP002182397 & JP 07 331028 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 19 December 1995 (1995-12-19) cited in the application abstract --- -/--	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2001

Date of mailing of the international search report

27/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerber, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/10711

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199536 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-273023 XP002182398 & JP 07 173368 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 11 July 1995 (1995-07-11) cited in the application abstract	1-31
X	EP 0 498 620 A (MITSUUCHI MASAMICHI) 12 August 1992 (1992-08-12) *Ansprüche*	1-31
A	EP 0 605 736 A (SUGIYAMA NORIYUKI) 13 July 1994 (1994-07-13) *Ansprüche*	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/10711

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7331028	A	19-12-1995	NONE	
JP 7173368	A	11-07-1995	NONE	
EP 0498620	A	12-08-1992	JP 3024802 B2	27-03-2000
			JP 7173369 A	11-07-1995
			AT 153362 T	15-06-1997
			DE 69219800 D1	26-06-1997
			DE 69219800 T2	11-12-1997
			EP 0498620 A1	12-08-1992
			KR 9610841 B1	09-08-1996
			US 5212222 A	18-05-1993
EP 0605736	A	13-07-1994	JP 6212052 A	02-08-1994
			JP 6073267 A	15-03-1994
			JP 6107901 A	19-04-1994
			JP 6136234 A	17-05-1994
			JP 6184404 A	05-07-1994
			BR 9305567 A	27-12-1994
			CA 2116241 A1	06-01-1994
			EP 0605736 A1	13-07-1994
			WO 9400517 A1	06-01-1994
			MX 9305923 A1	31-05-1994
			US 5446086 A	29-08-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L59/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-075095 XP002182397 & JP 07 331028 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 19. Dezember 1995 (1995-12-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-31

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerber, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 199536 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-273023 XP002182398 & JP 07 173368 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 11. Juli 1995 (1995-07-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-31
X	<p>EP 0 498 620 A (MITSUUCHI MASAMICHI) 12. August 1992 (1992-08-12) *Ansprüche*</p> <p>---</p>	1-31
A	<p>EP 0 605 736 A (SUGIYAMA NORIYUKI) 13. Juli 1994 (1994-07-13) *Ansprüche*</p> <p>-----</p>	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10711

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7331028	A	19-12-1995	KEINE
JP 7173368	A	11-07-1995	KEINE
EP 0498620	A	12-08-1992	JP 3024802 B2 27-03-2000
		JP 7173369 A	11-07-1995
		AT 153362 T	15-06-1997
		DE 69219800 D1	26-06-1997
		DE 69219800 T2	11-12-1997
		EP 0498620 A1	12-08-1992
		KR 9610841 B1	09-08-1996
		US 5212222 A	18-05-1993
EP 0605736	A	13-07-1994	JP 6212052 A 02-08-1994
		JP 6073267 A	15-03-1994
		JP 6107901 A	19-04-1994
		JP 6136234 A	17-05-1994
		JP 6184404 A	05-07-1994
		BR 9305567 A	27-12-1994
		CA 2116241 A1	06-01-1994
		EP 0605736 A1	13-07-1994
		WO 9400517 A1	06-01-1994
		MX 9305923 A1	31-05-1994
		US 5446086 A	29-08-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)